

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-108863
 (43)Date of publication of application : 09.04.1992

(51)Int.CI. C08L101/10
 C08L 63/00
 C08L 83/04
 C08L 83/06
 C08L101/06
 // C09D201/06
 C09J201/06

(21)Application number : 02-227799
 (22)Date of filing : 29.08.1990

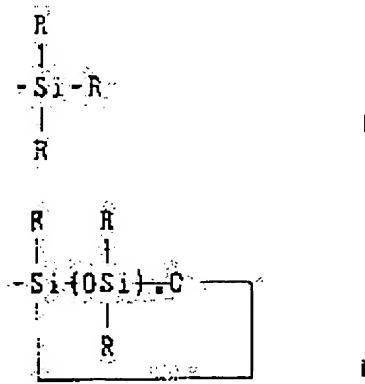
(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD
 (72)Inventor : KASA TOSHIAKI
 IGARASHI HIROSHI
 OZAKI TORU
 ADACHI YORIYUKI
 OSUMI MOTOHIRO
 MATOBA TAKAO
 KODAMA SHUNICHI
 WATANABE TADASHI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having a specific substituted silicon group in a mixed resin containing a reactive silane group, epoxy group and hydroxyl group as essential functional group components, and capable of producing a cured coating film having excellent physical properties such as weather resistance, acid resistance and stain resistance.

CONSTITUTION: The objective composition comprising a mixed resin containing, as the essential functional groups, an epoxy group, hydroxy group and silane group hydrolyzable due to the direct bonding of hydroxysilane radical, 1-5C alkoxy radical, etc., to silicon atom and having a group expressed by formula I or formula II [R is 1-8C alkyl, aryl, aralkyl or OSi(R')₃ (R' is 1-8C alkyl, aryl or aralkyl); (a) is ≤2] in one or more kinds of resins among said mixed resin. Furthermore, the composition is preferably blended with a curable catalyst.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A) 平4-108863

⑫Int. Cl. 5

C 08 L 101/10
63/00
83/04

識別記号

LTB
NJM
LRY

庁内整理番号

7167-4 J
8416-4 J
6939-4 J *

⑬公開 平成4年(1992)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全26頁)

⑭発明の名称 硬化性樹脂組成物

⑮特 願 平2-227799

⑯出 願 平2(1990)8月29日

⑰発明者 加佐利章	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑰発明者 五十嵐浩史	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑰発明者 尾崎透	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑰発明者 安達順之	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑰出願人 関西ペイント株式会社	兵庫県尼崎市神崎町33番1号

最終頁に続く

明細書

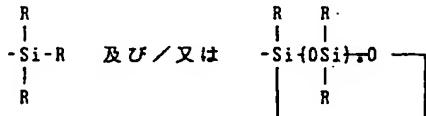
物。

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

① ヒドロキシシラン基及び珪素原子に直接結合した加水分解性基から選ばれる少なくとも1種の反応性シラン基、エポキシ基及び水酸基を必須官能基成分として含有する混合樹脂であつて、かつ該混合樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂が



(式中、Rは同一もしくは異なってC₁₋₈アルキル基、アリール基、アラルキル基、-OSi(R^a)_a基を、aは2以上の整数を示す。ここでR^aは同一もしくは異なってC₁₋₈アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。)基を有することを特徴とする硬化性樹脂組成

② 請求項1記載の組成物に、硬化性触媒を配合してなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硬化性樹脂組成物に関する。

(従来の技術及びその課題)

官能基として水酸基を有する樹脂の硬化方法としては、従来、硬化剤として、ジイソシアネート、メラミン樹脂等を用いる方法が採用されている。しかしながら、ジイソシアネートを用いる場合には、得られる皮膜の耐候性が不充分となり、しかも黄変を生じやすいという欠点がある。また、樹脂組成物のボットライフが短く、ジイソシアネートの毒性の問題もある。

一方、メラミン樹脂を用いる場合には、140℃程度以上の高温での焼付けが必要となり、得られる被膜の耐酸性、耐水性も不充分である。

本出願人は、1液で無毒性であつて低温硬化

性に優れた樹脂組成物として、特開昭63-108049号公報、特開昭63-221123号公報に、アルコキシシラン基含有ビニル単量体とオキシラン基含有ビニル単量体とを単量体成分として含有する共重合体に、金属キレート化合物を配合してなる硬化性組成物を提案した。

しかしながら該組成物は、1液で低温硬化性に優れるが、硬化被膜の耐候性、耐酸性及び耐汚染性が充分でないことが判明した。

本発明の目的は硬化被膜の耐候性、耐酸性及び耐汚染性などの物性に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上記問題点を克服した硬化性樹脂組成物を得るために、銳意研究を重ねてきた結果、特に分子側鎖に有機シラン基を有する樹脂を用いることにより耐候性、耐酸性、耐汚染性などの物性に優れた被膜が形成できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ヒドロキシシラン基及び硅素

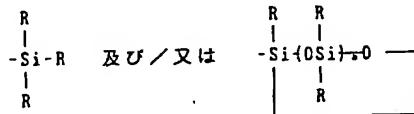
3

水解性基とは、水の存在下で加水分解してヒドロキシシラン基を生成する残基であり、例えば C_{1-6} のアルコキシ基：フェノキシ基・トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基などのアシロキシ基及び $-N(R_1)_2$ 、 $-ON(R_1)_2$ 、 $-ON=C(R_1)_2$ 、 $-NR_2COR$ (式中、それぞれ R_1 は同一もしくは異なって C_{1-6} のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、 R_2 は H、 C_{1-6} のアルキル基を示す。) で表わされる残基などがある。上記した中でも硬化性及び被膜性に優れることから C_{1-6} のアルコキシ基及びアシロキシ基が好ましい。

本発明組成物で用いる樹脂としては、例えば

①水酸基含有化合物 (A)、エポキシ基含有化合物 (B) 並びに反応性シラン基を含有する化合物 (C) の 3 成分を含有する樹脂組成物であつ

原子に直接結合した加水分解性基から選ばれる少なくとも 1 種のシラン基（以下「反応性シラン基」と略す。）、エポキシ基及び水酸基を必須官能基成分として含有する混合樹脂であつて、かつ該混合樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂が



(式中、R は同一もしくは異なって C_{1-6} アルキル基、アリール基、アラルキル基、 $-OSi(R')$ 、基を、a は 2 以上の整数を示す。ここで R' は同一もしくは異なって C_{1-6} アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。) 基（以下、「有機シラン基」と略す。）を有することを特徴とする硬化性樹脂組成物並びにこのものに硬化触媒を配合してなる硬化性樹脂組成物に関する。

本明細書において、硅素原子に直接結合した加

4

て、且つ前記化合物 (A)、化合物 (B) 及び化合物 (C) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物は有機シラン基を含有する樹脂である樹脂組成物（以下「樹脂組成物 (1)」と略す。）、

②水酸基含有化合物 (A)、並びに反応性シラン基とエポキシ基とを含有する化合物 (D) の 2 成分を含有する樹脂組成物であつて、且つ前記化合物 (A) 及び化合物 (D) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物は有機シラン基を含有する樹脂である樹脂組成物（以下、「樹脂組成物 (2)」と略す。）、

③水酸基と反応性シラン基とを含有する化合物 (E) 並びにエポキシ基含有化合物 (B) の 2 成分を含有する樹脂組成物であつて、且つ前記化合物 (E) 及び化合物 (B) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物は有機シラン基を含有する樹脂である樹脂組成物（以下「樹脂組成物 (3)」と略す。）、

④水酸基とエポキシ基とを含有する化合物 (F) 並びに反応性シラン基を含有する化合物

5

—600—

6

(C) の 2 成分を含有する樹脂組成物であって、且つ前記化合物 (F) 及び化合物 (C) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物は有機シラン基を含有する樹脂である樹脂組成物（以下、「樹脂組成物 (4)」と略す。）

などが挙げられる。

樹脂組成物 (1) で用いる水酸基含有化合物 (A) は、1 分子中に平均 2 個以上の水酸基を有し、好ましくは数平均分子量が 1,000 ~ 2,000,000、好ましくは 3,000 ~ 80,000 のものである。水酸基が平均 2 個より少ないと硬化性（ゲル分率）が劣るものとなるので好ましくない。水酸基の数は、耐候性、耐水性等の観点から、平均 400 個以下であることが好ましい。数平均分子量が 1,000 未満では物性（耐衝撃性）、耐候性等が劣るものとなり、一方 2,000,000 を上回ると他の成分との相溶性が低下して、その結果、硬化が不均一で塗膜の耐候性が劣るものとなるので好ましくない。

水酸基含有化合物 (A) として、有機シラン基

を含有しない水酸基含有化合物 (A-1) 及び有機シラン基を含有する水酸基含有化合物 (A-2) について、以下に説明する。

水酸基含有化合物 (A-1) としては、例えば以下の①～③のものを挙げることができる。

① 水酸基含有ビニル系樹脂

下記水酸基含有重合性不飽和単量体 (a) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (b) を単量体成分とする重合体。

水酸基含有重合性不飽和単量体 (a)

下記一般式 (1) ~ (4) で表わされる化合物を挙げることができる。

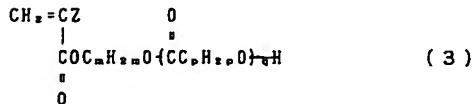


[式中、R₁ は水素原子又はヒドロキシアルキル基を示す。]

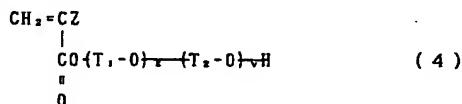


[式中、R₂ は上記に同じ。]

7



[式中、Z は水素原子又はメチル基を示し、m は 2 ~ 8 の整数、p は 2 ~ 18 の整数、q は 0 ~ 7 の整数を示す。]



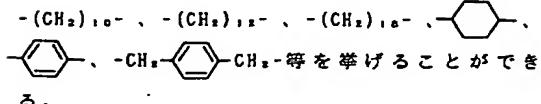
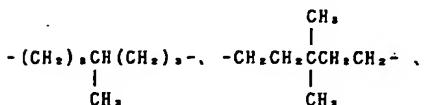
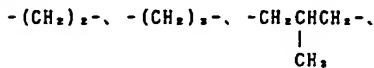
[式中、Z は上記に同じ。T₁ 及び T₂ は、同一若しくは異なって、炭素数 1 ~ 20 の 2 値の炭化水素基を示す。s 及び v はそれぞれ 0 ~ 10 の整数を示す。但し、s と v の和は、1 ~ 10 である。]

一般式 (1) 及び (2) における、ヒドロキシアルキル基は、アルキル部分の炭素数が 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基である。具体的には、-C₂H₅OH、-C₃H₇OH、-C₄H₉OH 等を挙げることができる。

一般式 (4) における炭素数 4 ~ 20 の 2 値の

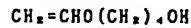
8

炭化水素基としては、例えば、-CH₂-、



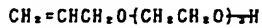
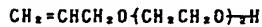
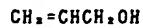
等を挙げることができる。

一般式 (1) の単量体成分としては、例えば、



等を挙げることができる。

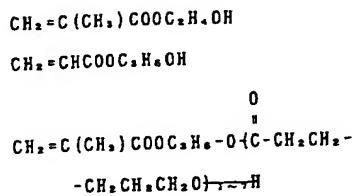
一般式 (2) の単量体成分としては、例えば、



等を挙げることができる。

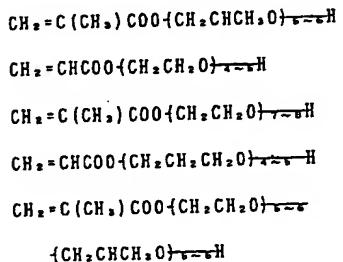
9

一般式 (3) の単量体成分としては、例え
ば、



等を挙げることができる。

一般式 (4) の単量体成分としては、例え
ば、



等を挙げることができる。

更に、上記以外にも前記一般式 (1) ~ (4)
で表わされる水酸基含有不飽和単量体と ϵ -カブ

ロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類
との付加物等が使用できる。

その他の重合性不飽和単量体 (b)

下記 (b-1) ~ (b-6) のものを挙げるこ
とができる。

(b-1) オレフィン系化合物：例えばエチレ
ン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、クロロ
ブレン等。

(b-2) ビニルエーテル及びアリルエーテ
ル：例えばエチルビニルエーテル、プロピルビニ
ルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチ
ルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテ
ル、ベンチルビニルエーテル、ヘキシルビニ
ルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、オクチ
ルビニルエーテル、4-メチル-1-ベンチルビ
ニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル
類、シクロベンチルビニルエーテル、シクロヘキ
シルビニルエーテル等のシクロアルキルビニル
エーテル類、フェニルビニルエーテル、o-、
m-、p-トリビニルエーテル類等のアリールビ

1 1

ニルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェ
ネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエ
ーテル類等。

(b-3) ビニルエステル及びプロペニルエス
テル：例えば酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニ
ル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、イソカ
プロン酸ビニル、ビバリック酸ビニル、カプリン
酸ビニル等のビニルエステル類及び酢酸イソプロ
ペニルプロピオン酸イソプロペニル等のプロペニ
ルエステル等。

(b-4) : アクリル酸又はメタクリル酸のエ
ステル：例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸
エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブ
ロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシ
ル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、
メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタ
クリル酸プロピル、メタクリル酸イソブロピル、
メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メ
タクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等の
アクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 1 ~ 18 の

アルキルエステル：アクリル酸メトキシブチル、
メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキ
シエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリ
ル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチ
ル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 2 ~
18 のアルコキシアルキルエステル類等。

(b-5) ビニル芳香族化合物：例えば、スチ
レン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p
-クロロスチレン等。

(b-6) その他：アクリロニトリル、メタク
リロニトリル等。

②水酸基含有ポリエステル樹脂

多塩基酸（例えば（無水）フタル酸、イソフタ
ル酸、テレフタル酸、（無水）マレイン酸、（無
水）ビロメリット酸、（無水）トリメリット酸、
(無水)コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、
ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸ジメチル、
テレフタル酸ジメチル等の1分子中に2~4個の
カルボキシル基又はカルボン酸メチルエステル基
を有する化合物）と、多価アルコール（例えばエ

1 3

—602—

1 4

チレングリコール、ポリエチレングリコール、ブロビレングリコール、ネオベンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、グリセリン、トリシクロデカンジメタノール等の1分子中に2~6個の水酸基を有するアルコール)とをエステル反応又はエステル交換反応させることにより得られる。上記以外にも1塩基酸(例えばヒマシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等の脂肪酸や安息香酸等)が必要に応じて使用できる。

③水酸基含有ポリウレンタン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有ポリエスチル樹脂等をポリイソシアネート化合物(例えば、トリエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等)で変性させて得られるイソシアネート基を有さない樹脂。

有機シラン基を含有する水酸基含有化合物(A-2)としては、例えば分子^{未端}●■に有機シラン

基とラジカル重合性不飽和基を有する単量体(c)、前記水酸基含有ラジカル重合性不飽和單量体(a)及び必要に応じて前記その他のラジカル重合性不飽和單量体(b)をラジカル重合させて得られる共重合体が使用できる。

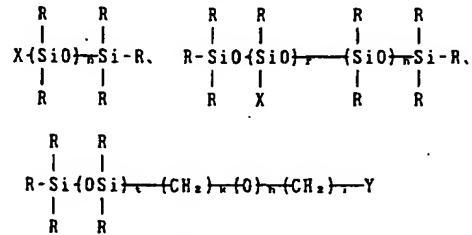
単量体(c)としては、具体的には

(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル
(メタ)アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸化合物及び1分子中に1個以上の有機シラン基と該カルボン酸化合物中のカルボキシル基と反応する官能基(例えば水酸基、シラノール基、アルコキシシラン基、エポキシ基など)を1分子中に1個以上有するシラン化合物@とを等モルで反応させて得られる単量体:前記単量体(a)及び1分子中に1個以上の有機シラン基と該単量体(a)中の水酸基と反応する官能基(例えばイソシアネート基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基など)を1分子中に1個以上有するシラン化合物@とを等モル反応させて得られる単量体:イソシアネート基含有単量体(例えば

15

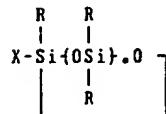
a. α-ジメチルイソプロペニルベニルイソシアネート、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルイソシアネートなど)又は単量体(a)ヒジイソシアネート化合物(例えばイソホロンジイソシアネートなど)とを等モル付加させて得られるイソシアネート基含有単量体及び1分子中に1個以上の有機シラン基と水酸基を有するシラン化合物@とを反応させて得られる単量体などが挙げられる。

上記シラン化合物@~@としては、例えば



などで表わされる直鎖状シラン化合物及び

16



で表わされる環状シラン化合物などから適宜選択して使用できる。

上記各式において、Xは水酸基、アルコキシル基、-R'-OH基、-R'-OCH₂CH-C(=O)-CH₂-O基、OR''U基、-R''COOH基、-R''-NH-R'''-NH₂基、-R''SH基又は-R''NCO基を示し、Yはカルボキシル基、水酸基、エポキシ基又は-R''NCO基を示し、nは0~300の整数を示し、rは1~10の整数を示し、tは0~300の整数を示し、kは0~6の整数を示し、hは0又は1の整数を示し、iは0~6の整数を示す。ここでR''は酸素又は窒素で置換もしくは未置換のC_{1~12}の2価炭化水素基を示し、Uは脂環式エポキシ基を示す。またR、R'及びaは前記と同様の意味を示す。

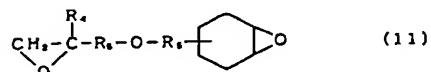
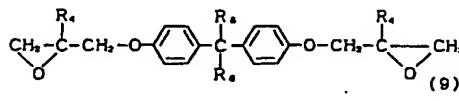
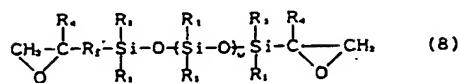
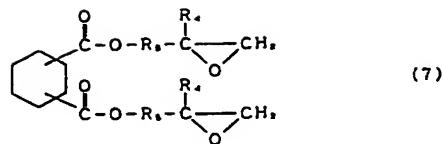
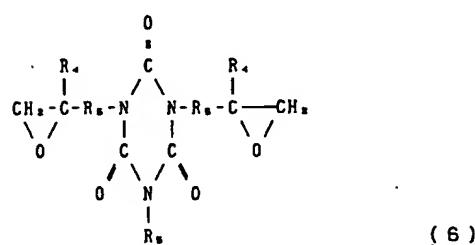
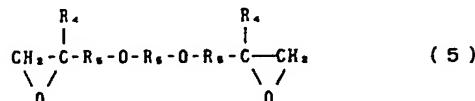
17

—603—

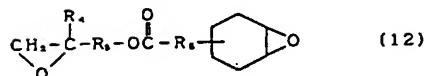
18

ると他の成分との相溶性が劣り、その結果得られる塗膜の耐候性が低下するので好ましくない。

有機シラン基を含有しないエポキシ基含有化合物(B-1)の具体例としては、下記した一般式で示される化合物を挙げることができる。



2 3

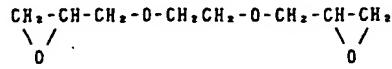


[式中 R_4 は水素原子又はメチル基、 R_5 は炭素数 1 ~ 8 の 2 倍の炭化水素基を示す。 R_4 及び R_5 は、同一もしくは異なっていててもよい。また、 R_5 は前記と同じ意味を示す。]

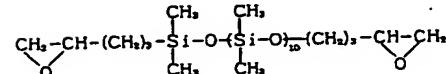
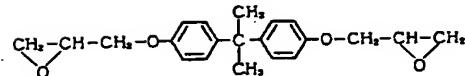
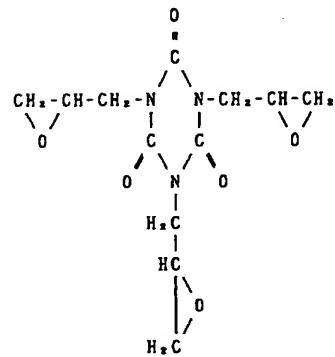
R_5 は同一もしくは異なる水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。 w は 0 及び 1 ~ 10 の整数を示す。]

ここで炭素数 1 ~ 8 の 2 倍の炭化水素基としては、前記炭素数 1 ~ 20 の 2 倍の炭化水素基から選択できる。

一般式 (5) ~ (12) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



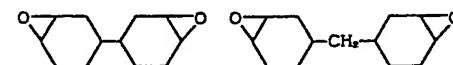
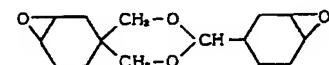
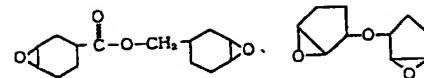
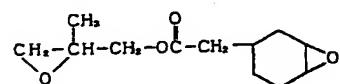
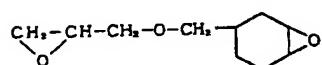
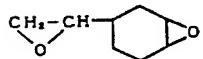
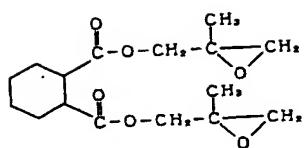
2 4



2 5

—605—

2 6



等。

また、エポキシ基含有化合物 (B-1) として、エポキシ基含有重合性不飽和单量体 (d) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和单量体 (b) を单量体成分とする重合体も使用できる。

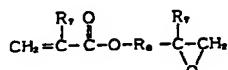
エポキシ基含有重合性不飽和单量体 (d) としては、1分子中にエポキシ基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。ラジカル重合性

等を挙げることができる。

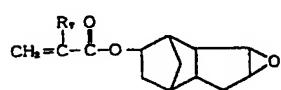
また、上記以外にも、例えば下記のものが使用できる。

27

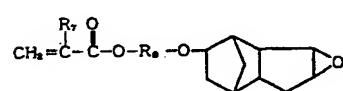
不飽和基としては、例えば



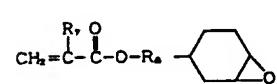
(13)



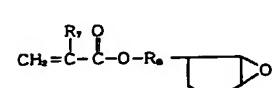
(14)



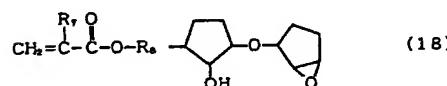
(15)



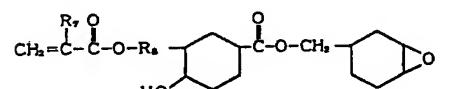
(16)



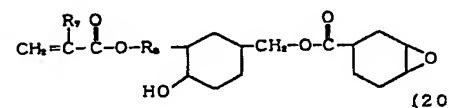
(17)



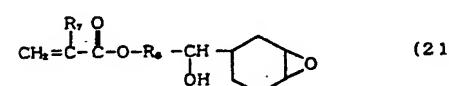
(18)



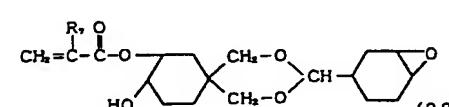
(19)



(20)



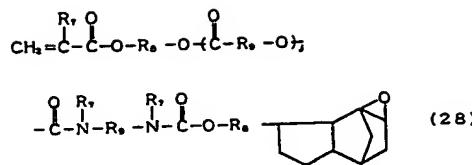
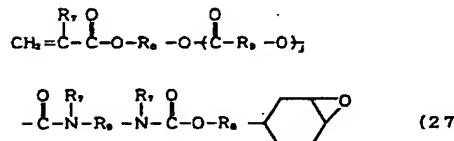
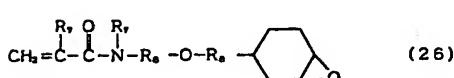
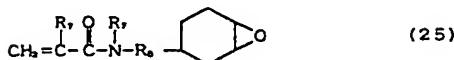
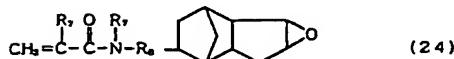
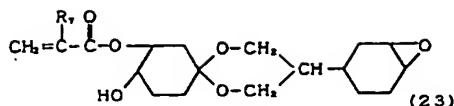
(21)



(22)

29

30



[各一般式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を、 R_2 は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を、 R_3 は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基を示す。 j は 0 ~ 10 の整数を示す。]

で表わされる单量体（例えば特開平 2-73825 号公報に記載のもの）が好適に使用できる。

有機シラン基を含有するエポキシ基含有化合物（B-2）としては、例えば上記エポキシ基含有化合物（B-1）及び該化合物（B-1）中のエポキシ基と反応する基（例えば、カルボキシル基、メルカブト基、アミノ基など）を有する前記シラン化合物⑥～⑨とを反応させ、該反応が化合

3 1

物（B-1）中にエポキシ基が残るように化合物（B-1）中のエポキシ基の一部と反応させることによって得られたもの及び单量体（a）、单量体（d）及び必要に応じて单量体（b）をラジカル重合反応させて得た水酸基及びエポキシ基含有共重合体と該共重合体中の水酸基と反応する基（例えば、イソシアネート基など）を有する前記シラン化合物⑩～⑬とを反応させて得られたものが使用できる。

反応性シラン化合物（C）は、1 分子中に平均 1 個以上の反応性シラン基を有するものであり、反応性シラン基が平均 1 個より少ないと硬化性（ゲル分率）が劣るものとなる。また反応性シラン基が多くなると反応性シラン基とエポキシ基の反応が優先的に行なわれ、水酸基との反応に必要なエポキシ基が少なくなり、硬化性、耐衝撃性などが劣るものとなるので、反応性シラン基は、1 分子中に平均 2, 500 個以下であることが好ましい。

反応性シラン化合物（C）は、数平均分子量

3 2

104 ~ 200, 000 のものを用いる。数平均分子量 104 未満のものは入手し難く、200, 000 を上回ると、他の成分との相溶性が劣り、耐候性などに優れた塗膜が得られない。

有機シラン基を含有しない反応性シラン化合物（C-1）の具体例としては、下記①及び②のものを挙げることができる。

① 反応性シラン化合物

下記一般式（29）～（31）で表わされる化合物を挙げることができる。



[各式中、Y'は同一もしくは異なって水素原子、水酸基及び加水分解性基を示す。R₁は前記に同じであり、R₂は同一もしくは異なっていてもよい。]

一般式(29)～(31)で表わされる化合物の具体例としては、例えばジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジ-iso-ブロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブチロオキシシラン、ヘキシルトリエセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロピオキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジ-iso-ブロピオキシジバレロオキシシラン、テトラシラノール、

35

す。)

で表わされる化合物が使用でき、具体的には例えばヤー(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヤー(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、ヤー(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ヤー(メタ)アクリロキシプロピルトリブロポキシシラン、ヤー(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヤー(メタ)アクリロキシプロピルフェニルジメトキシシラン、ヤー(メタ)アクリロキシブチルフェニルジメトキシシラン、ヤー(メタ)アクリロキシプロピルトリシラノール、2-ステリルエチルトリメトキシシランなどが好適に挙げられる。

また、上記単量体(e)以外にも

一般式



(式中、R₁₅は炭素数1～8の脂肪族炭化水素

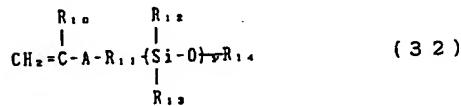
等を挙げることができる。

また前記した以外にも前記ポリシラン化合物同様の縮合物も使用することができる。

②重合体

反応性シラン基含有ラジカル重合性不飽和單量体(e)と必要に応じてその他の重合性不飽和單量体(b)とを単量体成分とする重合体が使用できる。

単量体(e)としては



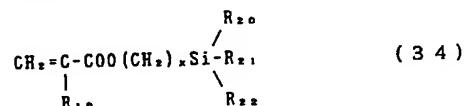
(式中、Aは-C=O-又はを示す。R₁₁は水素原子又はメチル基を、R₁₂はC_{1～6}の2価の脂肪族飽和炭化水素基を、R₁₃及びR₁₄は同一もしくは異なってC_{1～6}のアルキル基、アリール基、アラルキル基、加水分解性基又はヒドロキシ基を、R₁₅はC_{1～6}のアルキル基又は水素原子を示す。yは1～10の整数を示す。)

36

基もしくはフェニル基を、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は炭素数1～4のアルコキシル基もしくは水酸基を示す。)

で表わされる化合物(A)70～99.999モル%と

一般式



(式中、R₁₆は水素原子もしくはメチル基を、R₂₀、R₂₁及びR₂₂は水酸基、炭素数1～4のアルコキシル基もしくは炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示す。但し、R₂₀、R₂₁及びR₂₂のすべてが炭素数1～8の脂肪族炭化水素基であることはない。xは1～6の整数を示す。)

で表わされる化合物(B)30～0.001モル%とを反応させてなり、該反応物1分子当り、水酸基及びアルコキシル基から選ばれた遊離の官能基が平均2個以上存在し、かつ反応物の平均分子

37

—608—

38

量が400～100,000であるポリシリコサン系マクロモノマー（例えば特開昭62-27513号公報に記載のもの）が好適に使用できる。

有機シラン基を含有する反応性シラン化合物（C-2）としては、例えば前記単量体（e）、前記単量体（c）及び必要に応じて単量体（b）を単量体成分とする共重合体：単量体（a）、単量体（c）及び必要に応じて単量体（b）をラジカル重合反応させて得た水酸基及び反応性シラン基含有共重合体と、該共重合体中の水酸基と反応する基（例えばイソシアネート基など）を有する前記シラン化合物②～③とを反応させて得られたものが使用できる。

樹脂組成物（2）で用いるエポキシ基と反応性シラン基を含有する化合物（D）は、1分子中に平均2個～300個のエポキシ基と、1分子中に平均1個以上の反応性シラン基を有するものであり、エポキシ基及び反応性シラン基の数が上記範囲を下回ると硬化性、耐衝撃性などが劣るものと

なるので好ましくない。一方、前述したように反応性シラン基の数が多くなると、エポキシ基が消費されて、水酸基の硬化反応に必要なエポキシ基が少なくなり、樹脂組成物の硬化性が劣るものとなるので、反応性シラン基は、1分子中に平均2,500個以下であることが好ましい。また、化合物（D）の数平均分子量は1,000～200,000、好ましくは3,000～80,000であり、1,000未満では、硬化性、耐候性等が劣るものとなり、一方200,000を上回ると他の成分との相溶性が低下するので好ましくない。

有機シラン基を含有しない化合物（D-1）としては、例えば前記単量体（e）、前記単量体（d）及び必要に応じてその他の単量体（b）を単量体成分とする共重合体が挙げられる。

有機シラン基を含有する化合物（D-2）としては単量体（c）、単量体（d）、単量体（e）及び必要に応じ単量体（b）を単量体成分とする共重合体が挙げられる。

3 9

樹脂組成物（3）で用いる水酸基及び反応性シラン基含有化合物（E）は、1分子中に平均2個以上の水酸基と、1分子中に平均1個以上の反応性シラン基とを有するものであり、水酸基及び反応性シラン基が上記範囲を下回ると硬化性、耐衝撃性などが劣るものとなるので好ましくない。水酸基は、耐候性、耐水性等の観点から、1分子中に400個以下であることが好ましく、また反応性シラン基は硬化性（ゲル分率）の観点から、1分子中に2,500個以下であることが好ましい。化合物（E）の数平均分子量は、1,000～200,000、好ましくは3,000～80,000であり、1,000未満では、耐候性などが劣るものとなり、一方200,000を上回ると他の成分との相溶性が低下するものとなるので好ましくない。

有機シラン基を含有しない化合物（E-1）としては、単量体（a）、単量体（e）及び必要に応じて単量体（b）を単量体成分とする共重合体が挙げられる。

4 0

有機シラン基を含有する化合物（E-2）としては単量体（a）、単量体（c）、単量体（e）及び必要に応じて単量体（b）を単量体成分とする共重合体が挙げられる。

樹脂組成物（4）で用いる水酸基及びエポキシ基含有化合物（F）は、1分子中に平均2個以上の水酸基と、1分子中に平均2個以上のエポキシ基とを有するものであり、水酸基及びエポキシ基が上記範囲を下回ると硬化性、耐衝撃性などが劣るものとなるので好ましくない。水酸基は、耐候性、耐水性等の観点から1分子中に2,500個以下であることが好ましい。化合物（F）の数平均分子量は、1,000～200,000、好ましくは3,000～80,000であり、1,000未満では、耐候性が劣るものとなり、一方200,000を上回ると他の成分との相溶性が低下するものとなるので好ましくない。

有機シラン基を含有しない化合物（F-1）としては、単量体（a）、単量体（d）及び必要に応じて単量体（b）を単量体成分とする共重合体

が挙げられる。

有機シラン基を含有する化合物(F-2)としては、単量体(a)、単量体(c)、単量体(d)及び必要に応じて単量体(b)を単量体成分とする共重合体が挙げられる。

前記した各配合成分は、従来公知の方法で得ることができる。即ち、水酸基とイソシアネート基の反応、シラン基の縮合反応、共重合反応等は従来公知の方法に基づいて実施できる。例えば水酸基とイソシアネート基との反応は、室温～130℃程度で30～360分間程度で充分である。シラン基の縮合反応は、酸触媒（例えば塩化水素酸、硫酸、ギ酸、酢酸等）の存在下で約40～150℃程度で約1～24時間加熱で充分である。また共重合反応としては、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の合成反応と同様の方法、条件で得ることができる。この様な合成反応の一例としては、各単量体成分を有機溶媒に溶解若しくは分散させ、ラジカル重合開始剤の存在下で40～180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法

43

和単量体を構成成分として混合物中で約1～70重量%、好ましくは約5～60重量%の範囲を有することができる。含有量が、上記範囲を下回ると耐スリキズ性、耐汚染性、耐候性、耐酸性等に劣る被膜となり、他方上記範囲を上回ると、樹脂組成物の単価が高くなるので実用的ではない。また製造が困難となる。

本発明樹脂組成物は、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパンノール等のアルコール系溶剤、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素等に、溶解又は分散した溶液型、分散型、非分散型などの形態で使用される。

上記した非分散型の硬化性樹脂組成物は、前記本願混合樹脂の少なくとも1種を分散安定剤とし、該分散安定剤の存在下に、1種以上のラジカ

を示すことができる。反応時間は、通常1～24時間程度とすればよい。また、有機溶剤としては使用する単量体又は化合物と不活性なもの、例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。またラジカル重合開始剤としては、通常用いられているものを何れも用いることができ、その一例として、過酸化ベンゾイル、齐聚チルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物、アゾイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を挙げることができる。

本発明樹脂組成物において、エポキシ基として脂環式エポキシ基を導入した樹脂組成物を用いると、エポキシ基の水酸基への付加反応が早く、触媒の硬化性が向上するという効果が得られる。

本発明樹脂組成物において、有機シラン基の含有量は前記シラン化合物②～④又はこれらの不飽

44

ル重合性不飽和単量体と重合開始剤とを該単量体と分散安定剤とは溶解するが、その単量体から得られる重合体粒子は溶解しない有機溶剤中に添加し、重合反応を行なわせることにより非分散液を製造することができる。（ただし、分散安定剤として全ての混合樹脂を使用しなかった場合には、得られた非分散液に残りの樹脂を添加し、非分散液中に混合樹脂の全ての樹脂成分が含有するように配合する。）非分散液の粒子成分となるポリマーを形成するのに用い得る単量体の種類としては既に記載したすべての単量体を使用することができる。好ましくは粒子成分となるポリマーは使用している有機溶剤に溶解してはならないので、高極性の単量体を多く含む共重合体である。すなわちメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、2-ヒドロキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イクコン酸、スチレン、ビニルトルエン、α

45

—610—

46

-メチルスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのモノマーを多く含んでいることが好ましい。又、非分散液の粒子は必要に応じ架橋させておくことができる。粒子内部を架橋させる方法の一例としてはジビニルベンゼンやエチレングリコールジメタクリレート等の多官能モノマーを共重合することによって行なえる。

非分散液に用いる有機溶剤には、該重合により生成する分散重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記分散安定剤及びラジカル重合性不飽和単量体に対しては、良溶媒となるものが含まれる。一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エステル系またはケトン系溶剤を組合せたものが好適に使用される。さらに、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド、テトラクロロヘキサフルオロブタンなども必要により使用できる。

上記単量体の重合はラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤と

しては、例えば、2,2-アゾイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルバーオキシド、ラクリルバーオキシド、tert-ブチルバーオクトエートなどの過酸化物系開始剤が挙げられ、これら重合開始剤は一般に、重合に供される単量体100重量部当り0.2~1.0重量部範囲内で使用することができる。上記重合の際に存在させる分散安定樹脂の使用配合は、該樹脂の種類に応じて広い範囲から選択できるが、一般には該樹脂100重量部に対してラジカル重合性不飽和単量体を3~240重量部程度、好ましくは5~82重量部とするのが適当である。

本発明においては、分散安定剤樹脂と重合体粒子とを結合させることもできる。

上記した非分散液の樹脂組成物は有機溶剤に分散安定剤樹脂が溶解した液相中にラジカル重合性不飽和単量体が重合した重合体粒子である固相が安定に分散した非分散液であって、塗装時の固体分を大幅に上昇させることができ、しかも塗

装後の粘度が高くなるためにタレ、流れ等のない仕上り外観に優れた膜が形成できる。更にその形成された被膜は、被膜の連続相が有機シラン基を有する光、化学的に安定な被膜であり、更に該被膜中の重合体粒子成分が該連続相により安定化されているとともに被膜が粒子成分により補強されているので、耐衝撃性等の機械的特性に優れた被膜が形成できる。

本発明硬化性組成物は、前記樹脂組成物に、硬化触媒を含有させることができる。該硬化触媒としては、例えばアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、カルシウム、バリウムなどの金属類にアルコキシ基が結合した金属アルコキシド類；該金属アルコキシド類にケト・エノール互変異性体を構成し得るキレート化合物が配位した金属キレート化合物類； $A^{\beta}C^{\alpha}$ 、 $A^{\beta}(C_2H_5)_nC^{\alpha}$ 、 $C^{\alpha}C^{\beta}$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $B^{\beta}F^{\alpha}$ 、 $B^{\beta}F_3$ 、 $(OC_2H_5)_n$ などの如きルイス酸類；有機プロトン酸(メタルホン酸、ベンゼンスルホン酸、

p -トルエンスルホン酸など)、無機プロトン酸(リン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、硫酸など)のプロトン酸類；ケイ酸アルミニウムなどの如き $Si-O-Al$ 結合を有する化合物などが好適に使用できる。上記した中でも金属キレート化合物が好ましく、更にはジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(カーブロビルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(n -ブチルアセトアセテート)アルミニウム、モノエチルアセトアセテート・ビス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス(プロピオニルアセトナト)アルミニウムなどの如きアルミニウムキレート化合物類；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニ

ウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタニウムなどの如きチタニウムキレート化合物類；テトラキス(ニーブロビルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの如きジルコニウムキレート化合物類などが好適である。

樹脂組成物(1)では、各成分の配合量は、水酸基含有化合物(A)とエポキシ基含有化合物(B)の合計量に基づいて、水酸基含有化合物(A)5～95重量%、好ましくは20～80重量%、エポキシ基含有化合物(B)95～5重量%、好ましくは80～20重量%とする。両者の比率がこの範囲外となると、低温硬化性が悪くなるので好ましくない。また、反応性シラン化合物(C)は、水酸基含有化合物(A)とエポキシ基含有化合物(B)の合計量100重量部に対して、0.1～150重量部、好ましくは1～20重量部とする。反応性シラン化合物(C)が0.1重量部未満では硬化性が著しく低下し、一

方50重量部を上回ると残存する反応性シラン化合物(C)が塗膜の耐溶剤性を低下させるので好ましくない。硬化触媒は、水酸基含有化合物(A)とエポキシ基含有化合物(B)の合計量100重量部に対して、0.01～30重量部、好ましくは0.1～5重量部とする。硬化触媒が0.01重量部未満では硬化性が低下し、一方30重量部を上回ると被膜の耐水性が低下するので好ましくない。

樹脂組成物(2)では、水酸基含有化合物(A)とエポキシ基及びシラン基含有化合物(D)の合計量に基づいて、水酸基含有化合物(A)5～95重量%、好ましくは20～80重量%、エポキシ基及びシラン基含有化合物(D)95～5重量%、好ましくは80～20重量%とする。両者の比率がこの範囲外となると、硬化性、特に低温硬化性が悪くなるので好ましくない。また、硬化触媒は、水酸基含有化合物(A)とエポキシ基及びシラン基含有化合物(D)の合計量100重量部に対して、0.01～30重量

5 1

部、好ましくは0.1～5重量部とする。硬化触媒が0.01重量部未満では硬化性が低下し、一方30重量部を上回ると被膜の耐水性が低下するので好ましくない。

樹脂組成物(3)では、水酸基及びシラン基含有化合物(E)とエポキシ基含有化合物(B)の合計量に基づいて、水酸基及びシラン基含有化合物(E)5～95重量%、好ましくは20～80重量%、エポキシ基含有化合物(B)95～5重量%、好ましくは80～20重量%とする。両者の比率がこの範囲外となると、硬化性、特に低温硬化性が悪くなるので好ましくない。また、水酸基及びシラン基含有化合物(E)とエポキシ基含有化合物(B)の合計量100重量部に対して、0.01～30重量部、好ましくは0.1～5重量部とする。硬化触媒が0.01重量部未満では硬化性が低下し、一方30重量部を上回ると被膜の耐水性が低下するので好ましくない。

樹脂組成物(4)では、水酸基及びエポキシ基含有化合物(F)とシラン化合物(C)の合計量

5 2

に基づいて、水酸基及びエポキシ基含有化合物(F)5～95重量%、好ましくは20～80重量%、及びシラン化合物(C)95～5重量%、好ましくは80～20重量%とする。両者の比率がこの範囲外となると、硬化性、特に低温硬化性が悪くなるので好ましくない。硬化触媒は、水酸基及びエポキシ基含有化合物(F)とシラン化合物(C)の合計量100重量部に対して、0.01～30重量部、好ましくは0.1～5重量部とする。硬化触媒が0.01重量部未満では硬化性が低下し、一方30重量部を上回ると被膜の耐水性が低下するので好ましくない。

本発明樹脂組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、無機顔料、有機顔料等を配合できる。無機顔料としては、酸化物系(二酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム等)、水酸化物系(アルミナホワイト等)、硫酸塩系(沈降性硫酸バリウム等)、炭酸塩系(沈降性炭酸カルシウム系等)、硫酸塩系(クレー等)、炭素系(カーボンブラック等)、金属粉(アル

ミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末等)が挙げられる。また有機顔料としては、アゾ系(レーキレッド、ファーストエロー等)、フタロシアニン系(フタロシアニンブルー等)が挙げられる。

本発明樹脂組成物は、100℃以下の低温で容易に架橋硬化させることができ、例えば、何ら加熱せず常温で硬化させる場合には、通常8時間～7日間程度で充分に硬化させることができ、また40～100℃程度に加熱する場合には、5分～3時間程度で充分に硬化させることができる。

本発明硬化性樹脂組成物は塗料、接着剤、インキ等に好適に使用できる。

本発明樹脂組成物を塗料として用いる場合の塗装方法は特に限定ではなく、例えばスプレー塗装、ロール塗装、ハケ塗り等の一般的な塗装方法によって塗装することができる。被塗物としては鉄板、プラスチック素材、木材等、従来塗料が塗られているあらゆるものに塗装することができ

る。自動車車体の塗装も本発明の硬化性樹脂組成物が好適に適用される例である。該自動車車体の塗装は、例えば、電着塗膜表面に直接もしくは中塗りを塗装した後、本発明硬化性樹脂組成物を上塗り塗料として適用できる。該上塗り塗装としては例えばソリッドカラー、クリヤー／メタリックベースコート(2コート1ペーク、2コート2ペーク、3コート2ペークなど)などの方式がある。

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、特に側鎖に特定の有機シラン基を持つ樹脂を使用しているので耐候性、耐酸性、耐汚染性などの物性に優れた顕著な効果を発現するものである。

実施例

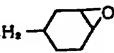
以下実施例によって本発明を詳細に説明する。実施例中の「部」及び「%」は重量基準である。

実施例 1～8

表-1に示した共重合体(イ)～(ヌ)(数平均分子量10,000)を用いて表-2に示した

割合で配合を行なって実施例1～8の硬化性樹脂組成物を得た。該組成物の被膜性能を表-3に示す。

表 - 1

配 合 割 合 (部)	共 重 合 体									
	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)	(ホ)	(ヘ)	(ト)	(チ)	(リ)	(ヌ)
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	30	30	30	30	30					
<chem>CH2=CHCOOCH2-</chem> 						25	25			
γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン								30		30
シランマクロモノマー								40		
有機シランモノマー①		10					10			10
〃 ②			10							
〃 ③				10						
〃 ④					10					
n-ブチルメタクリレート	40	30	30	30	30	45	35	40	30	30
スチレン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

5 8

シランマクロモノマー：メチルトリメトキシシラン 2,720 部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 256 部、脱イオン水 1,134 部、30% 塩酸 2 部、ハイドロキノン 1 部の混合物を 80°C、5 時間反応させた。得られたポリシロキサンマクロモノマーの平均分子量は 2,000、平均的に 1 分子当たり 1 ケのビニル基（重合性不飽和基）と 4 ケの水酸基を有していた。

有機シランモノマー①：



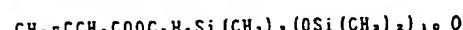
有機シランモノマー②：



有機シランモノマー③：

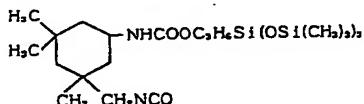


有機シランモノマー④：



実施例 9

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 40 部、n-ブチルメタクリレート 30 部、スチレン 30 部を重合反応させて得られる数平均分子量 10,000 の水酸基含有共重合体に



を 10 部反応させて水酸基及び有機シラン基含有重合体（ル）を得た。該重合体（ル）を用いて表 - 2 に示した割合で配合を行なって硬化樹脂組成物を得た。該組成物の被膜性能を表 - 3 に示す。

比較例 1

表 - 2 に示す配合で組成物を得た。該組成物の被膜性能を表 - 3 に示す。

表-2

配合割合(部)		実施例									比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
樹脂(A)	種類	(口)	(八)	(二)	(#)	(口)	(口)	(口)	(口)	(ル)	(イ)
	割合	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
樹脂(B)	種類	(八)	(八)	(八)	(八)	(ト)	(八)	(ト)	(八)	(八)	(八)
	割合	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
樹脂(C)	種類	(チ)	(チ)	(チ)	(チ)	(チ)	(リ)	(ヌ)	(チ)	(チ)	(チ)
	割合	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化触媒	種類	(I)	(II)	(I)	(I)						
	割合	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
チタン白顔料		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60

硬化触媒(I) : トリス(n-プロピルアセトアセテート)アルミニウム
 (II) : テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム

6 1

表-3

	実施例									比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
塗面	良好									
耐衝撃性(cm)	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<
耐酸性	良好	白化								
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐候性	良好	ツヤびけ								

6 2

被膜の調整法

キシレン／n-ブタノール=80／20の混合溶剤を用い、#4 Ford Cupで25秒に粘度調整(25°C)レスプレー塗装用とした。

塗装素材は試験項目によりガラス板、軟鋼板、アルミ板を用いた。

塗装はエアスプレーガンを用い乾燥後膜厚が約60μとなるよう塗装し、室温で15分間セッティングした後、80°Cで30分加温し、硬化させた。

塗面状態：素材は軟鋼板を用いた。塗面が高光沢でチヂミのないものを良好とした。

耐衝撃性：素材は軟鋼板を用いた。デュポン衝撃試験器を用い、500gのおもりを塗面に落下せしめ、塗膜のワレ、ハガレのない最大落下距離(cm)を調べた。

耐酸性：素材はガラス板を用いた。試験片を40%H₂SO₄水溶液(40°C)中に8時間浸漬し、塗膜外観(ツヤボケ、白化等)を観察した。

6 3

実例10～16の硬化性樹脂組成物を得た。該組成物の被膜性能を表-6に示す。

塗面状態：素材は軟鋼板を用いた。塗面状態の異常(ツヤボケ、チヂミ、ワレ、ハガレ等)の有無を調べた。

耐汚染性：ダスト15種(JIS)5gを平刷毛を用い塗板上で100往復掃きパネルを水洗後エタノールで払拭する。そして試験後の塗板を原板との比較により汚染度を評価した。

○：汚染が認められない。

×：汚染が認められる。

耐候性：素材はアルミ板を用いた。ザQバネル社製のQUV式ウェザーメーター(紫外線蛍光ランプ「No.QFS-40、UV-B、波長域320～280nm)を用いて温度40～70°Cで照射(15分)と結露(15分)というサイクルを3,000時間繰返した後塗膜劣化の程度を観察した。

実施例10～16

表-4に示した共重合体(イ)～(ホ)、(ヲ)～(ヨ)(数平均分子量約10,000)を用いて表-5に示した割合で配合を行なって実

6 4

表-4

配 合 割 合 (部)	共 重 合 体								
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	30	30	30	30	30				
<chem>CH2=CHCOOCH2-C1CCCC1</chem>						25	25	25	25
γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン						30	30		
シランマクロモノマー								40	40
有機シランモノマー①			10				10		10
〃 ②				10					
〃 ③					10				
〃 ④						10			
n-ブチルメタクリレート	40	30	30	30	30	15	35	5	0
スチレン	30	30	30	30	30	30	30	30	25

シランマクロモノマー及び有機シランモノマー①～④は前記と同様のもの。

6 6

比較例 2

表-5に示す配合で組成物を得た。該組成物の被膜性能を表-6に示す。

表 - 5

配合割合(部)		実施例							比較例 2
		10	11	12	13	14	15	16	
(A) 樹脂	種類	(口)	(八)	(二)	(ホ)	(口)	(口)	(口)	(イ)
	割合	50	50	50	50	50	50	50	50
(D) 樹脂	種類	(ヲ)	(ヲ)	(ヲ)	(ヲ)	(カ)	(ヲ)	(ヨ)	(ヲ)
	割合	50	50	50	50	50	50	50	50
硬化触媒	種類	(I)							
	割合	1	1	1	1	1	1	1	1
チタン白顔料		60	60	60	60	60	60	60	60

硬化触媒は前記と同様のもの。

6 8

表 - 6

	実施例							比較例 2
	10	11	12	13	14	15	16	
塗面	良好							
耐衝撃性(cm)	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<
耐酸性	良好	白化						
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	×
耐候性	良好	ツヤびけ						

被膜の調整及び試験方法は前記と同じ。

6 9

実施例 17～21

表-7に示した共重合体(タ)～(ネ)(数平均分子量10,000)、(ヘ)、(ト)を用いて表-8に示した割合で配合を行なって実施例17～21の硬化性樹脂組成物を得た。該組成物の被膜性能を表-9に示す。

70

表-7

配 合 割 合 (部)	共 重 合 体						
	(タ)	(レ)	(ソ)	(ウ)	(ヰ)	(ヘ)	(ト)
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	30	30	30	30	30		
<chem>CH2=CHCOOCH2-C1CCCC1</chem>						25	25
γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30	30	30	30	30		
シランマクロモノマー							
有機シランモノマー①			10				10
〃 ②			10				
〃 ③				10			
〃 ④					10		
n-ブチルメタクリレート	10	0	0	0	0	45	35
スチレン	30	30	30	30	30	30	30

シランマクロモノマー及び有機シランモノマー①～④は前記と同様のもの。

71

比較例 3

表-8に示す配合で組成物を得た。該組成物の
被膜性能を表-9に示す。

7 2

表-8

配合割合(部)		実施例					比較例 3
		17	18	19	20	21	
(E)	樹脂種類	(レ)	(ラ)	(タ)	(チ)	(レ)	(タ)
	割合	70	70	70	70	70	70
(B)	樹脂種類	(チ)	(チ)	(チ)	(チ)	(リ)	(チ)
	割合	30	30	30	30	30	30
硬化触媒	種類	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)
	割合	1	1	1	1	1	1
チタン白顔料		60	60	60	60	60	60

硬化触媒は前記と同様のもの。

7 3

表 - 9

	実 施 例					比較例 3
	17	18	19	20	21	
塗 面	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
耐 衝 撃 性 (cm)	50<	50<	50<	50<	50<	50<
耐 酸 性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	白 化
耐 污 染 性	○	○	○	○	○	×
耐 候 性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	ツ ャ び け

被膜の調整及び試験方法は前記と同じ。.

7 4

実施例 22～27

表 - 10 に示した共重合体 (ナ) ～ (イ)

(チ) ～ (ヌ) (数平均分子量 10,000) を
 用いて表 - 11 に示した割合で配合を行なって実
 施例 22～27 の硬化性樹脂組成物を得た。該組
 成物の被膜性能を表 - 12 に示した。

表-10

配 合 割 合 (部)	共 重 合 体							
	(ナ)	(ラ)	(ム)	(ウ)	(イ)	(チ)	(リ)	(ヌ)
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	30	30	30	30	30			
<chem>CH2=CHCOOCH2-C1CCCC1</chem>	25	25	25	25	25			
ヤーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン						30		30
シランマクロモノマー							40	
有機シランモノマー①		10						10
②			10					
③				10				
④					10			
n-ブチルメタクリレート	15	5	5	5	5	40	30	30
スチレン :	30	30	30	30	30	30	30	30

シランマクロモノマー及び有機シランモノマー①～④は前記と同様のもの。

7 6

比較例 4

表-11に示す配合で組成物を得た。該組成物
の被膜性能を表-12に示す。

表-11

配合割合(部)		実施例						比較例 4
		22	23	24	25	26	27	
樹脂(F)	種類	(ラ)	(ア)	(ウ)	(イ)	(ラ)	(ラ)	(ナ)
	割合	80	80	80	80	80	80	80
樹脂(C)	種類	(チ)	(チ)	(チ)	(チ)	(リ)	(ヌ)	(チ)
	割合	20	20	20	20	20	20	20
硬化触媒	種類	(I)						
	割合	1	1	1	1	1	1	1
チタン白顔料		60	60	60	60	60	60	60

硬化触媒は前記と同じもの。

78

表-12

	実施例						比較例 4
	22	23	24	25	26	27	
塗面	良好						
耐衝撃性(cm)	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<
耐酸性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	白化
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	×
耐候性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	ツヤ びけ

被膜の調整及び試験方法は前記と同じ。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社

79

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 08 L 83/06 C 09 D 101/06	L R Y	6939-4 J
// C 09 J 201/06	P D J J A Q	6770-4 J 6770-4 J
@発明者 大住 元博		神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
@発明者 的場 隆夫		神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
@発明者 児玉 俊一		神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
@発明者 渡辺 忠		神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内